



**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia de Energia**

**PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO MCM-41 A  
PARTIR DA CINZA DE CASCA DE ARROZ**

**Autor: João Vitor Nunes Correia  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andréia Alves Costa**

**Brasília, DF  
2018**



**João Vitor Nunes Correia**

# **PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO MCM-41 A PARTIR DA CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andréia Alves Costa

**Brasília, DF  
2018**

**CIP – Catalogação Internacional da Publicação**

Correia, João Vitor Nunes.

Preparação de Materiais do Tipo MCM-41 a partir da  
Cinza de Casca de Arroz / João Vitor Nunes Correia.  
Brasília: UnB, 2018. p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2018. Orientação: Andréia Alves  
Costa

1. Cinza de casca de arroz. 2. sílica. 3. MCM-41  
I. Costa, Andréia Alves Costa. II. Preparação de Materiais do  
Tipo MCM-41 a partir da Cinza de Casca de Arroz

CDU Classificação



## **PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO MCM-41 A PARTIR DA CINZA DE CASCA DE ARROZ**

**João Vitor Nunes Correia**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (11/12/2018) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Profª Drª Andréia Alves Costa, UnB/ FGA**  
Orientadora

---

**Profª Drª Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, UnB/ FGA**  
Membro Convidado

---

**Prof Dr Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2018

Esse trabalho é dedicado à minha família e amigos, por estarem sempre ao meu lado e confiarem em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a toda a minha família, por todo o amor, carinho e afeto que sempre me deram e especialmente aos meus pais Rubens e Noélia, que sempre foram e serão as minhas bases e fazem o possível por mim e pelos meus irmãos.

Agradeço a todos os professores inspiradores e que contribuíram para minha formação como profissional e, principalmente, como cidadão.

As minhas orientadoras Prof. Dra Patrícia Regina Sobral Braga e Prof. Dra. Andreia Alves Costa por terem me acompanhado e dado apoio durante toda a graduação e pela imensa colaboração na elaboração desse trabalho.

Ao Prof Dr Júlio Lemos de Macedo, Rafael, e um agradecimento imensurável ao Carlos, por toda ajuda, paciência, disponibilidade e empenho para que esse TCC fosse finalizado.

A toda equipe do BIOGAMA que me possibilitou crescer junto, obter diversas conquistas pessoais e acadêmicas e fazer grandes amigos.

A todos os meus amigos do INSTEI, que sempre me acompanham, mesmo de longe; aos amigos que fiz graças a FGA que me ajudam a seguir em frente todos os dias e tornar esses dias mais divertidos.

Agradeço a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para essa conquista.

"All you need is love".  
John Lennon

## RESUMO

A cinza da casca de arroz (CCA), subproduto do beneficiamento do grão, apresenta características físico-químicas interessantes, possibilitando sua utilização em diversas aplicações. Esse material é rico em sílica ( $\text{SiO}_2$ ), cuja quantidade presente varia conforme as condições de queima da casca e da origem do arroz. Essa cinza apresenta potenciais aplicações como material adsorvente ou para a produção de catalisadores, podendo-se citar materiais do tipo MCM-41. Esse tipo de material apresenta uma elevada área superficial, estabilidade térmica e estrutura de poros ordenados, possibilitando a sua utilização em aplicações catalíticas. O objetivo principal desse trabalho foi realizar a síntese da MCM-41 utilizando a CCA como precursor de silício. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDX) e análises térmicas. Três sínteses foram realizadas usando o método hidrotérmico, onde parâmetros como tempo de reação, ajuste do pH e tratamento prévio da CCA foram estudadas. As sínteses apresentaram resultados promissores. A presença de índices de sílica foram superiores a 50% e também a presença de bandas características de materiais mesoporosos, com picos indicando a formação da MCM-41. Porém, o ajuste desses parâmetros ainda deve ser otimizado para alcançar melhores resultados.

**Palavras-chave:** Cinza de casca de arroz; síntese hidrotérmica; MCM-41; catálise.



## ABSTRACT

Rice husk ash (CCA), a byproduct of grain processing, presents interesting physico-chemical characteristics, allowing its use in several applications. This material is rich in silica ( $\text{SiO}_2$ ), which amount varies according to the burning conditions of the husk and the origin of the rice. This ash presents potential applications as adsorbent material or for the production of catalysts, for example MCM-41 type materials. This type of material has a high surface area, thermal stability and ordered pore structure, allowing its use in catalytic applications. The main objective of this work was to perform the synthesis of MCM-41 using the CCA as precursor of silicon. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray fluorescence (XRF/EDX) and thermal analysis. Three syntheses were performed using the hydrothermal method, where parameters such as reaction time, pH adjustment and previous treatment of CCA were studied. The synthesis presented promising results. The presence of silica indices was higher than 50% and also the presence of characteristic bands of mesoporous materials, with peaks indicating the formation of MCM-41. However, the adjustment of these parameters should still be optimized to achieve better results

**Keywords:** Rice husk ash; hydrothermal synthesis; MCM-41; catalysis.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principais utilizações da casca de arroz_____	03
<b>Figura 2.</b> Processos de conversão energética da casca de arroz_____	04
<b>Figura 3.</b> Representação da família M41S_____	08
<b>Figura 4.</b> Primeira proposta de mecanismo de formação da MCM-41_____	09
<b>Figura 5.</b> Segunda proposta de mecanismo de formação da MCM-41_____	10
<b>Figura 6.</b> Cinza de casa de arroz obtida após a calcinação_____	14
<b>Figura 7.</b> Mecanismo Soxhlet de extração da fase orgânica da CCA_____	16
<b>Figura 8.</b> Análise térmica da casca de arroz_____	17
<b>Figura 9.</b> DRX da CCA_____	19
<b>Figura 10.</b> Padrões típicos de difração de raios X de estruturas do tipo MCM-41____	20
<b>Figura 11.</b> DRX da amostra do 1º teste_____	21
<b>Figura 12.</b> DRX das amostras do 2º e 3º testes, obtidos no IQ_____	22
<b>Figura 13.</b> DRX das amostras do 2º e 3º testes, obtidos no IG_____	23

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA_____	07
<b>Tabela 2.</b> Composição Química da CCA_____	18

**LISTA QUADROS**

<b>Quadro 1.</b> Metodologia de síntese empregadas no estudo	15
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS

CA - Casca de arroz  
CCA - Cinza de casca de arroz  
CeO<sub>2</sub> - Óxido de cério(IV)  
CH<sub>4</sub> – Metano  
CO – Monóxido de carbono  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono  
CH<sub>3</sub>COOH - Ácido acético  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O – Etanol  
CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> - Hexano  
CPTMS - 3-cloropropiltrimetoxissilano  
CTABr - Brometo de hexadeciltrimetilamônio  
DRX - Difração de Raios X  
FRX/EDX - Fluorescência de raios X por energia dispersiva  
HCl - Acido clorídrico  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Acido sulfúrico  
IARC - Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer  
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada  
IV - Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio  
KBr - Brometo de potássio  
K<sub>2</sub>O – Dióxido de potássio  
MCM - Mobil Composition of Matter  
M41S - Mobil 41 Synthesis  
NaOH - Hidróxido de sódio  
Na<sub>2</sub>O – Dióxido de sódio  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrato  
OMS – Organização Mundial da Saúde  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Sulfatos  
SiO<sub>2</sub> – Sílica  
TEOS - Tetraetilortosilicato  
TEPA - Tetraetilenepentamina  
TREN - Tris(2-aminoetil)amina  
TG - Termogravimetria

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA QUADROS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>2</b>
2.1 Casca de Arroz (CA).....	2
2.2. Cinza de casca de arroz (CCA) .....	5
2.2.1. Obtenção da sílica da CCA.....	6
2.3. Peneiras Moleculares Mesoporosas.....	7
2.3.1. MCM-41 .....	8
2.4 Aplicações .....	10
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
3.1 Objetivo Geral.....	13
3.2 Objetivos específicos .....	13
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>14</b>
4.1. Materiais .....	14
4.2. Calcinação da casca de arroz e caracterização da cinza de casca de arroz .....	14
4.4 Síntese da peneira molecular MCM-41 pelo método hidrotérmico.....	16
4.5 Tratamento da Cinza de Casca de Arroz - Extração da Fase Orgânica da CCA.....	17
4.6 Caracterização das Amostras: Difração de Raios X (DRX) .....	17
<b>5. Resultados e Discussão .....</b>	<b>18</b>
5.1.1 Análise por TG .....	18
5.1.2 Análise por FRX-EDX .....	19
<b>6. Conclusão.....</b>	<b>26</b>
<b>7. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>27</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de atividades na indústria e na agropecuária, setores importantes na economia e progresso de um país, acabam gerando uma série de resíduos, cuja busca pelo aproveitamento está cada vez mais intensa. Essa reutilização ocasiona uma redução dos impactos ambientais, bem como agregação de valor comercial desses subprodutos. [1].

Dentre os insumos presentes no Brasil pode-se destacar a casca de arroz, produto oriundo do beneficiamento do arroz. Como um dos principais produtores de arroz do mundo, o Brasil detém uma quantidade enorme desse alimento, cuja casca pode ser queimada gerando um subproduto denominado cinza de casca de arroz (CCA) [2].

A CCA é um resíduo obtido por meio da combustão da casca de arroz que apresenta elevado percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A quantidade de sílica pode variar entre 72,1 e 94,7% devido a dois principais fatores: origem da casca de arroz (tipo de arroz, condições e localização do plantio) e a queima da casca para a obtenção da CCA (controle de temperatura e tempo de queima) [3].

Devido à presença de silício, a CCA possui aplicações em diversas áreas, como por exemplo na engenharia civil, onde o silício puro pode ser utilizado na fabricação de vidros, cerâmicas e tijolos; além de serem acrescentadas a misturas de concreto para melhorar as propriedades do material, aumentando sua resistência [3].

Entre inúmeras outras aplicações para esse subproduto encontram-se os estudos na produção de materiais mesoporosos, como a MCM-41, cuja estrutura é predominantemente composta por sílica. Estes materiais são utilizados como adsorventes, catalisadores e/ou suporte catalítico [4].

A possibilidade de reaproveitamento de um resíduo agroindustrial abundante no Brasil, a casca de arroz, através da produção de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 utilizando a sílica extraída da cinza, apresenta-se como uma alternativa interessante de destinação desse resíduo.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

A revisão bibliográfica foi focada na exposição das características e importâncias da casca de arroz, a utilização e obtenção de sua cinza e suas aplicações. Em seguida foram estudados os materiais mesoporosos, com foco na MCM-41 e suas aplicações catalíticas.

### 2.1 Casca de Arroz (CA)

O arroz faz parte da alimentação básica de países de todos os continentes devido a facilidade de adaptação às condições de solo e clima. Sua produção mundial no ano de 2015 foi de 478,1 milhões de toneladas, tendo a China como a maior produtora com 144,6 milhões de toneladas; e maior consumidora, com 147,6 milhões de toneladas [5-7].

O Brasil aparece como o 8º maior produtor com 12,3 milhões de toneladas, e o 10º maior consumidor (11 milhões de toneladas), tendo como maior produtor o estado do Rio Grande do Sul, correspondendo a cerca de 70% da produção nacional [5-7].

O arroz obtido na colheita é armazenado em silos, construções destinadas ao armazenamento e conserva de produtos agrícolas, e submetido a um processo de secagem que diminui sua umidade em cerca de 12%. Em seguida, é necessário realizar o beneficiamento dos grãos, separando-os de impurezas e descascando-os, obtendo como frações: arroz inteiro, pedaços de grãos quebrados, farelos, palha, haste e casca [8].

A casca é constituída majoritariamente por celulose (por volta de 48 %) e de lignina (cerca de 23%), sendo os outros 29% compostos orgânicos, como proteínas e óleo [9]. Ao analisar a casca, pode-se observar que esta apresenta dureza elevada, fibrosidade e natureza abrasiva o que ocasiona a obtenção de produtos com baixa produtividade, resistência a desgaste e muita cinza [10].

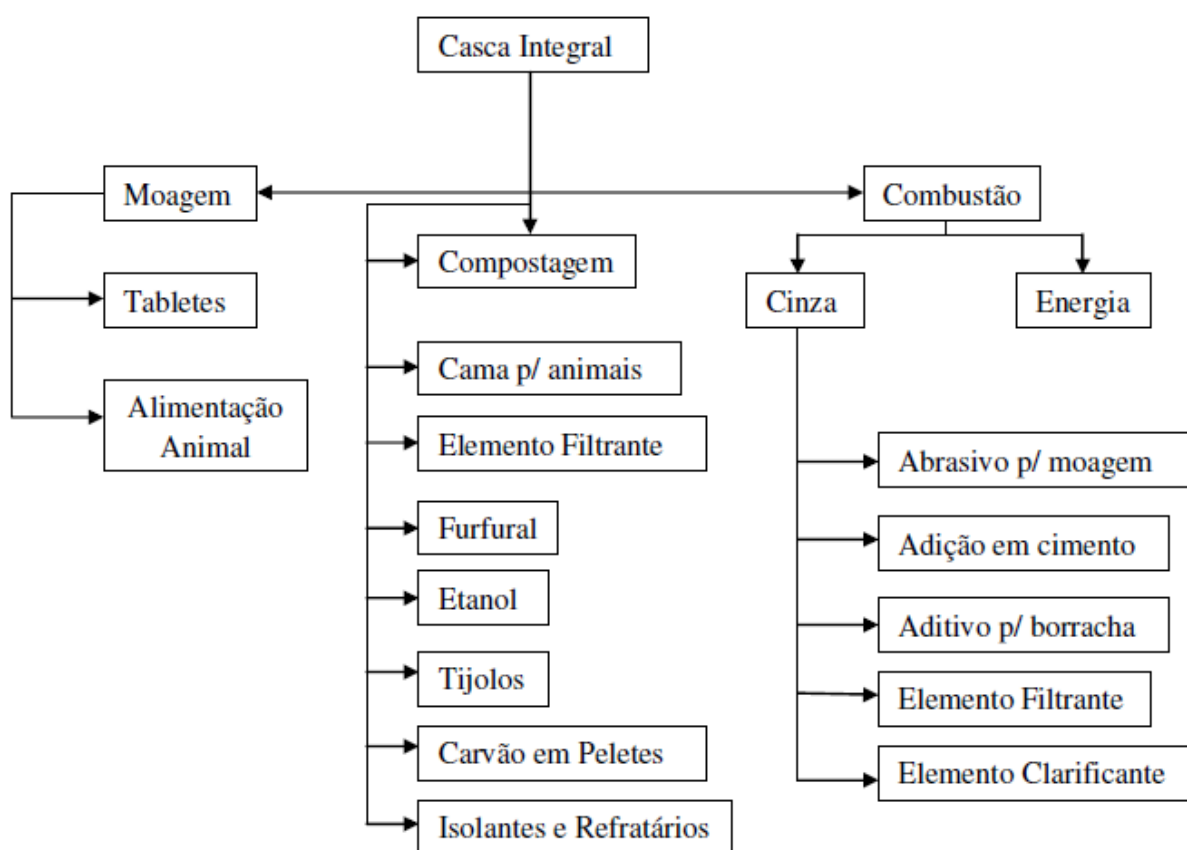
Para tanto, o produtor responsável pela cultura do arroz e do seu beneficiamento necessita encontrar um destino para os resíduos, podendo [11]:

- desenvolver um local para o armazenamento e posterior envio para reaproveitamento do material;



- promover a queima dessa casca de arroz para suprir equipamentos no processo de produção que necessitem de energia;
- criar um aterro particular para a armazenagem da casca;
- programar uma unidade de compostagem para controlar a decomposição desse material.

Devido ao seu baixo custo e enorme disponibilidade, a casca de arroz apresenta diversas aplicações tanto em sua forma integral quanto submetida a processos para obtenção de produtos de maior valor agregado. A Figura 1 apresenta algumas dessas possíveis aplicações [12].

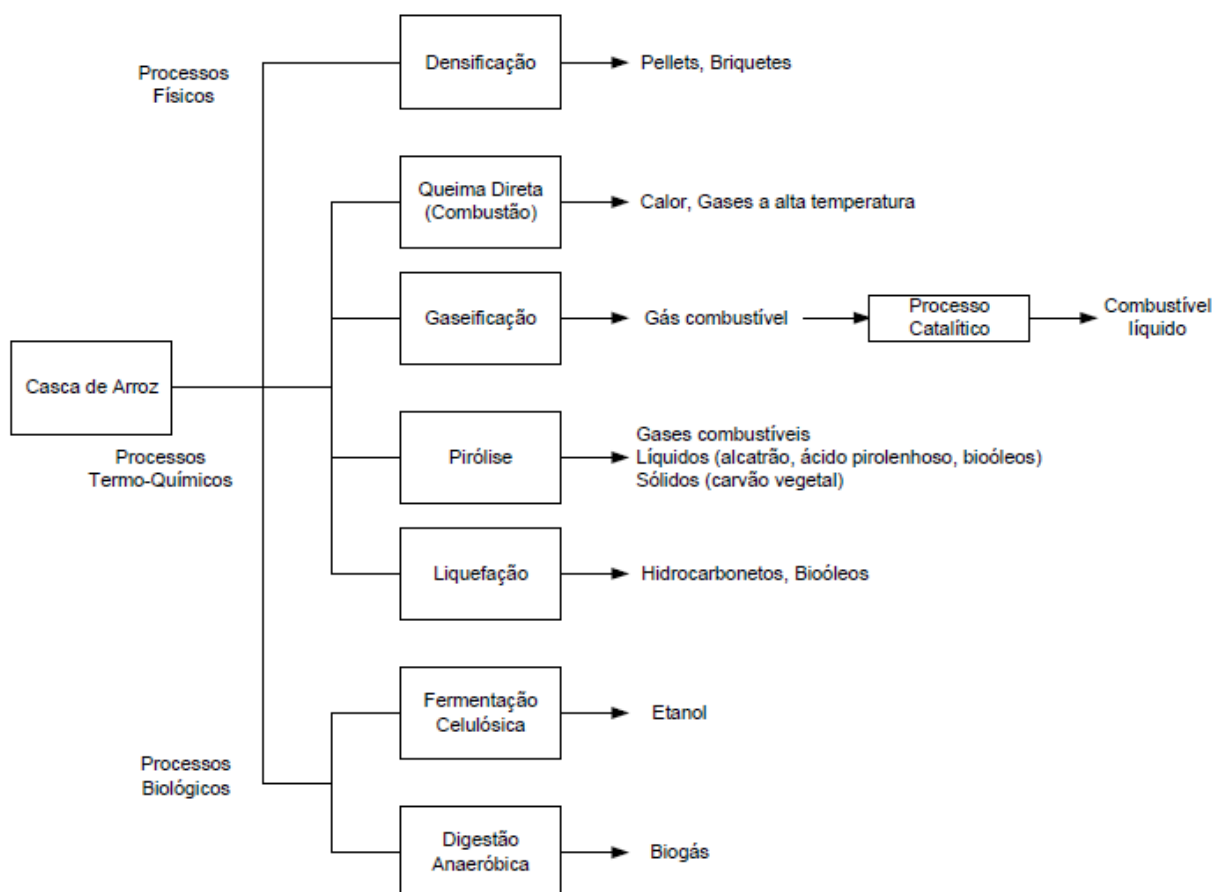


**Figura 1.** Principais utilizações da casca de arroz [12].

O elevado poder nutricional presente no arroz e na sua casca possibilita a utilização para compostagem e alimentação animal. Também é adicionada a materiais da construção civil, como concreto e tijolos, aumentando sua dureza e resistência [8-10,12].

Devido a disponibilidade de sílica presente na composição da casca esta pode ser utilizada para a produção de refratários, materiais que apresentam grande resistência à elevadas temperaturas, principalmente cerâmicas [8-10,12].

Outro destino interessante para a CA é a potencial aplicação energética, podendo ser utilizada para a geração de energia por processos físicos, termoquímicos e biológicos. A Figura 2 ilustra as diferentes tecnologias empregadas e seus produtos obtidos, destacando-se a densificação e a combustão, por serem mais viáveis economicamente [13].



**Figura 2.** Processos de conversão energética da casca de arroz [13].

A densificação é um processo que submete mecanicamente a biomassa à elevadas pressões e temperaturas, agregando características plásticas à lignina, aumentando a densidade específica e a aumento da eficiência energética da casca de arroz mediante o aumento do seu poder calorífico [13].

Já a combustão consiste na queima controlada da casca para a retirada de nutrientes presentes em sua composição. Além disso, o vapor de queima pode ser utilizado para geração de energia elétrica através de sua passagem por uma turbina [13].

A gaseificação é o processo onde uma biomassa é convertida em um gás combustível, por meio de oxidação parcial sob temperaturas elevadas. Esse gás, denominado gás pobre é aplicado na geração de calor ou potência mecânica, sendo aplicado principalmente quando a biomassa não pode ser diretamente empregada [13].

A pirólise consiste na degradação da biomassa em combustíveis na forma sólida, líquida ou gasosa aplicando calor na ausência praticamente total de oxigênio. Seu principal objetivo é a produção de um combustível líquido de alto rendimento denominado bio-óleo [13].

A liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos e pode ser dada da forma indireta ou direta. Na forma indireta primeiro é realizada uma gaseificação para produção de gases de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ), em seguida eles são transformados em metanol ou hidrocarbonetos. Já na forma direta ocorre uma hidrogenação onde a matéria orgânica é misturada a um solvente, em presença de um catalisador, a elevada pressão de  $\text{H}_2$ , monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e temperatura moderada [13].

A fermentação celulósica e digestão anaeróbica são processos biológicos que consistem na utilização de enzimas e microrganismos para metabolizar materiais orgânicos complexos, como lipídios, carboidratos e proteínas, para produção de metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e etanol [12].

Dentre as aplicações da CA destacam-se as que utilizam a cinza de casca de arroz (CCA).

## **2.2. Cinza de casca de arroz (CCA)**

A cinza de casca de arroz é um resíduo do beneficiamento do arroz, proveniente da queima de sua casca, sendo volumosa e com elevada porosidade. Apresenta como característica importante, a presença de sílica em sua composição, que pode variar entre 72,1 e 94,7% [3].

A cinza de casca de arroz é obtida através do processo de combustão. O procedimento de combustão utilizado depende da combinação de algumas variáveis como: o tipo de equipamento (se foi a céu aberto, fornalhas do tipo grelha ou de leito fluidizado); temperatura de queima e tempo de exposição durante o processo [3]

As propriedades da CCA podem ser influenciadas pela origem do arroz, como a geografia, as condições de plantio, o tipo do arroz, etc. Além disso, as condições de temperatura, tempo e taxa de fluxo de ar no processo de combustão também podem influenciar na composição da cinza [3].

A cor da cinza varia entre tons de preto e cinza, devido à quantidade de carbono e de impurezas fixadas. Também se pode apresentar na forma branco-rosada quando ocorre a exposição a elevadas temperaturas durante muito tempo, indicando a existência de sílica na forma cristalina [3].

### 2.2.1. Obtenção da sílica da CCA

A combustão controlada apresenta-se como um método eficiente para a liberação de sílica. No entanto, as propriedades de  $\text{SiO}_2$  e a quantidade de carbono resultantes na cinza dependem significativamente das condições que prevalecem durante a combustão [14].

A Tabela 1 apresenta alguns dos efeitos causados pelas condições de queima nas propriedades de certas amostras de CCA. O carbono presente na cinza, fixado a sílica, pode ser removido através do processo de oxidação [14].

**Tabela 1** – Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA - adaptado de [14].

Temperatura(°C) / Tempo	Ambiente de Combustão	Propriedades da CCA	
		Estrutura da Sílica	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
500-600/ 1 min	Moderada Oxidação	Amorfa	122
500-600/ 30 min	Moderada Oxidação	Amorfa	97
500-600/ 2 h	Moderada Oxidação	Amorfa	76
700-800/ 15 min	Moderada Oxidação	Amorfa	42
700-800/ 15 min	Alta Oxidação	Cristalina Parcial	10 – 6
> 800/ > 1 hora	Alta Oxidação	Cristalina	< 5

Durante a queima da cinza, o objetivo principal da fixação da temperatura consiste na manutenção da sílica em seu estado amorfo, visto que na sua forma cristalina ela é prejudicial à saúde humana, sendo identificada pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer (IARC) da Organização Mundial da Saúde (OMS) como cancerígena, devido à presença da cristobalita e a tridimita, compostos altamente tóxicos [14-16]

### 2.3. Peneiras Moleculares Mesoporosas

As peneiras moleculares, termo proposto inicialmente por McBain na década de 1930, são definidas como sólidos porosos com a capacidade de adsorção seletiva de moléculas, em função das diferenças de formas e tamanhos. Estas podem ser classificadas segundo o tamanho do diâmetro de seus poros ( $d_p$ ), de acordo com o que foi estabelecido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [17,18]:

- Microporosos:  $d_p < 2 \text{ nm}$
- Mesoporosos:  $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$
- Macroporosos:  $d_p > 50 \text{ nm}$

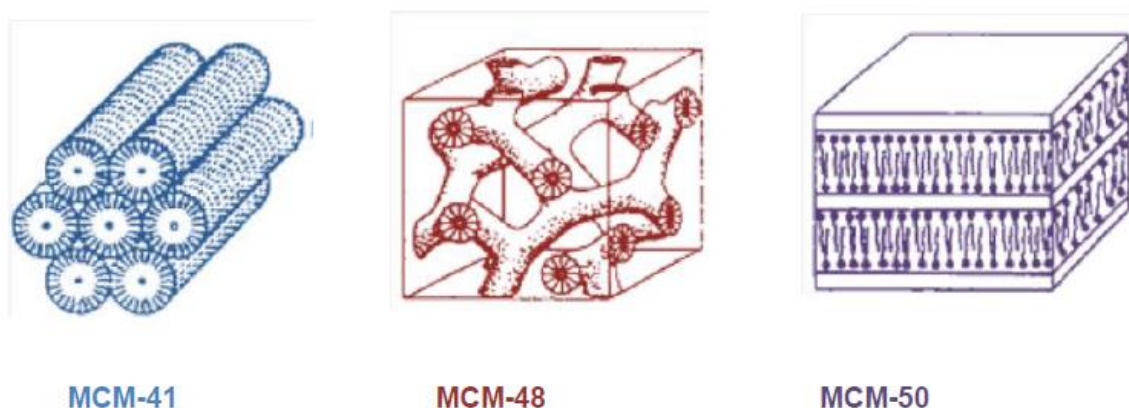
A classe microporosa é composta por zeólitas, que são em sua maioria aluminossilicatos cristalinos com a presença de canais e cavidades de dimensões moleculares. Devido a essa estrutura, esses materiais podem ser usados em sínteses orgânicas, na indústria química e petroquímica, através da sua capacidade de troca iônica, adsorção e catálise. Porém, muitas vezes seu uso é limitado por causa do seu tamanho de poro reduzido [18].

A partir da delimitação dos tamanhos das zeólitas e da necessidade de poros maiores, desenvolveram-se as peneiras moleculares mesoporosas, capazes de remover moléculas volumosas contendo elementos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, principalmente no processo de purificação do petróleo [18].

No ano de 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram uma nova família de materiais mesoporosos, durante um tratamento térmico, utilizando surfactantes de cadeias longas como agentes direcionadores de estrutura ou formadores de poros. Essa família ficou conhecida como *Mobil 41 Synthesis* (M41S)

que é um termo genérico e se refere aos vários tipos de *Mobil Composition of Matter* (MCM) na área de materiais mesoporosos [18].

A família M41S é composta por materiais de diferentes formas como: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. A MCM-41 possui uma estrutura espacial hexagonal formada por canais uniformes e unidimensionais; a MCM-48 apresenta uma simetria cúbica formada por um sistema de poros cilíndricos tridimensionais; a MCM-50 consiste em uma fase lamelar constituída por uma dupla camada de moléculas de tensoativo separados por uma parede de sílica com alto fator de empacotamento [17,18].



**Figura 3.** Representação da família M41S [18].

A utilização da MCM-50 é restrita, em função da dificuldade de preparo: a estrutura colapsa facilmente, durante o tratamento térmico com fluxo de ar no processo de remoção do tensoativo. Estudos têm mostrado que a MCM-48 é eficaz em processos catalíticos, em virtude da presença de canais tridimensionais em sua estrutura, evitando o bloqueio dos poros. No entanto suas condições de preparo também são limitadas fazendo com que seja preterida à MCM-41. [18]. Assim, diversos estudos apresentam a preparação e a aplicação da MCM-41, pois sua síntese é mais rápida e eficiente sendo utilizada nos processos de catálise [17-20].

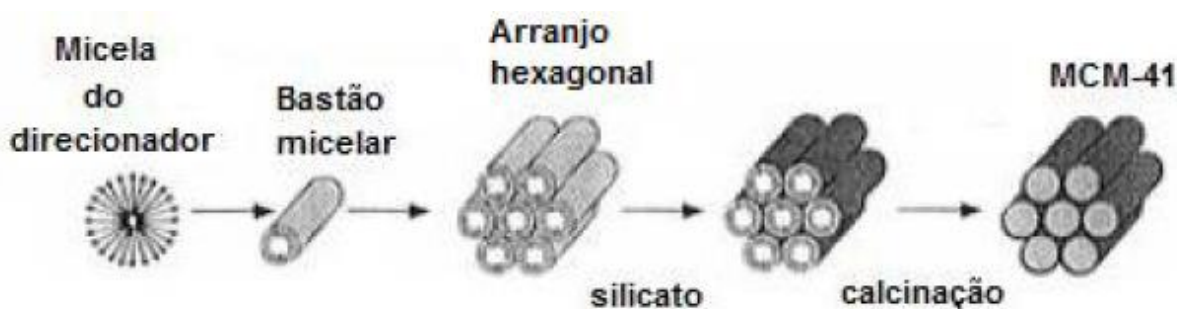
### **2.3.1. MCM-41**

A peneira molecular MCM-41 é um material formado apenas por silício e apresenta uma estabilidade térmica e uma estrutura de poros ordenados. Tais

propriedades garantem uma grande área superficial específica, possibilitando sua aplicação como adsorvente, catalisador e/ou suporte catalítico [18].

Existe uma grande quantidade de estudos propondo novas características de síntese da MCM-41, tendo em comum a presença de três componentes: um agente direcionador de estrutura (surfactante), uma fonte de silício e agentes mineralizantes. Esses estudos se baseiam em dois mecanismos inicialmente propostos por Beck [18,19].

No primeiro mecanismo proposto, o processo se inicia no cristal líquido, ocorrendo a formação de micelas em formatos esféricos, através da adição do surfactante em água. Posteriormente, as micelas se agrupam formando bastões e estes se unem para a formação de uma estrutura hexagonal líquido-cristalina. Para finalizar, incorporam-se ânions silicatos, provenientes da sílica em solução, através da polimerização destes na superfície das micelas cilíndricas, ocasionando a formação de paredes inorgânicas arranjadas em formato hexagonal. O material surfactante é eliminado dos poros pelo processo de calcinação ou de extração com solvente [18,20].



**Figura 4.** Primeira proposta de mecanismo de formação da MCM-41 [20].

Outro mecanismo proposto para a síntese de MCM-41, apresentado na Figura 5, tem início no ânion silicato. A organização das micelas cilíndricas de surfactante em formato hexagonal ocorre por meio da adição das espécies de sílica, causando a interação entre os cátions do surfactante em solução com os ânions das espécies da sílica. Este segundo mecanismo é mais aceito por observar-se que a fase líquido cristalina aparece durante a formação da peneira molecular MCM-41, devido a existência de repulsões eletrostáticas que impediriam a formação das estruturas hexagonais líquidas [18,20].



**Figura 5.** Segunda proposta de mecanismo de formação da MCM-41 [20].

A síntese desse material é geralmente realizada pelo método hidrotérmico, utilizando hidróxido de sódio (NaOH); um direcionador de estruturas, como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr); e uma fonte de sílica, geralmente sílica gel ou tetraetilortosilicato (TEOS). No entanto, essas fontes de sílica apresentam custo muito elevado.

## 2.4 Aplicações

A cinza de casca de arroz apresenta variadas aplicações, devido a sua enorme disponibilidade e especialmente a presença de sílica. Uma das formas mais utilizadas da CCA é na mistura com cimentos. Lung [21] estudou os efeitos da cinza sobre as características de resistência e durabilidade do concreto. Os estudos comprovaram ser possível obter concretos com qualidade superior, reduzindo a utilização de cimento e a emissão de  $CO_2$ .

Pinheiro [14], Silva [12] e Pouey [3] também estudaram aplicações da CCA na construção civil, principalmente na preparação de cimento composto e pozolânico, agregando maior dureza e resistência ao concreto produzido se comparado ao concreto sem a CCA.

Della e colaboradores [10] mostraram a potencialidade da utilização da CCA como matéria-prima para a produção de produtos refratários a base de sílica (como tijolos) devido ao seu elevado ponto de fusão, baixa densidade picnométrica e alta porosidade. A modificação com esse material originou tijolos com maior resistência mecânica a altas temperaturas.

Já segundo Lakshimi [22], a CCA é um adsorvente efetivo que pode ser usado para adsorver corantes, como o índigo carmine, de águas residuais, bem como na adsorção de outros corantes, metais pesados, hidrocarbonetos clorados, entre outros.



Outro uso interessante da CCA é como adsorvente para a purificação de petróleo bruto e/ou óleo diesel de superfícies aquáticas, [23].

Foletto e colaboradores [24] também estudaram a aplicabilidade da CCA em estudos com adsorventes e a adição em concretos, além do uso em vidros, cerâmicas, produtos farmacêuticos, cosméticos e detergentes industriais e reforço de borracha natural. Ainda segundo Foletto e colaboradores [24], a CCA também pode ser utilizada como suporte de catalisadores a base de níquel. No experimento realizado, o catalisador de níquel suportado foi obtido por meio da técnica de impregnação a úmido e foi utilizado na reação de metanação de CO<sub>2</sub> e apresentou seletividade elevada para a formação de metano, variando conforme as condições de calcinação da casca de arroz [24].

A CCA também foi utilizada em conjunto com alumina para a síntese de composto suportado de níquel e para preparação de catalisadores de cobre para uso na reação de desidrogenação do etanol, apresentado resultados superiores aos obtidos com catalisadores suportados em sílica gel [24].

Teabpinyok [25] realizou um estudo sobre a síntese da MCM-41 utilizando a cinza de casca de arroz como fonte de silício. O material foi preparado pelo método de hidrólise-condensação hidrotérmico, ajustando o pH a valores altos e baixos. A mistura foi mantida em autoclave forrada de Teflon à 100 °C por 24 h. O produto obtido apresentou estabilidade térmicas e hidrotérmicas excelentes, com alta uniformidade estrutural.

Shelkee e colaboradores [26] estudaram a obtenção de sílica mesoporosa a partir da extração da cinza de casca de arroz e os resultados mostraram a recuperação de mais de 90% da sílica. Já Bhagiyalakshmi e colaboradores [4] realizaram a síntese dos materiais MCM-41, MCM- 48 e SBA-15 utilizando a CCA como fonte de sílica. As sínteses utilizaram condições experimentais variando de 80 a 100 °C e os produtos obtidos foram calcinados para retirada do direcionador de estrutura. Os autores também impregnaram 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS), tris(2-aminoetil)amina (TREN) e tetraetilenepentamina (TEPA). As conclusões revelaram que a amina ramificada é melhor que a amina de cadeia linear, e que o enxerto de amina sobre a sílica mesoporosa pode ser identificado como materiais adsorventes de CO<sub>2</sub> ecológicos, ajustáveis, reutilizáveis e reversíveis [26].

Fontes e colaboradores [27], Braga e colaboradores [28], Adam [29] e colaboradores e Schwanke [1] também realizaram sínteses utilizando a CCA como

fonte de sílica nas reações de obtenção de MCM-41 e obtiveram materiais com propriedades muito similares as reações que utilizam fontes tradicionais de sílica.

Sendo assim, a cinza de casca de arroz, tendo um elevado teor de sílica em sua composição, apresenta-se como uma fonte alternativa de silício para a reação. A utilização desse subproduto agroindustrial na síntese da MCM minimiza a geração de resíduos e torna mais barato o processo.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O objetivo principal do trabalho é a síntese de um material mesoporoso, a peneira molecular MCM-41, utilizando o silício oriundo da cinza de casca de arroz.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Visando o cumprimento do objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- realizar calcinação da casca de arroz para obter a cinza;
- realizar a caracterização da cinza de casca de arroz após a calcinação;
- realizar a síntese da peneira molecular MCM-41;
- caracterizar os materiais obtidos utilizando o método de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDX) e análises térmicas ;
- analisar os resultados obtidos, observando as características dos materiais obtidos.

## 4. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram cumpridas quatro etapas metodológicas:

- 1º. calcinação da casca de arroz, para geração da CCA;
- 2º. caracterização da cinza de casca de arroz gerada;
- 3º. síntese da peneira molecular MCM-41 utilizando a cinza de casca de arroz como fonte de silício;
- 4º. caracterização dos materiais mesoporosos sintetizados.

A descrição da metodologia empregada foi reportada nesse tópico, assim como os materiais, equipamentos e técnicas de caracterização utilizados.

### 4.1. Materiais

- Casca de arroz, da região de Rio Verde, Goiás;
- Hidróxido de sódio, NaOH,  $\geq 99\%$  de pureza, Sigma-Aldrich;
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB,  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ , 99% pureza, Sigma-Aldrich;
- Ácido acético glacial,  $CH_3COOH$ ,  $\geq 99,7\%$  de pureza, Sigma-Aldrich;
- Etanol,  $CH_3CH_2OH$ ,  $\geq 99,8\%$  de pureza, Sigma-Aldrich;
- Água tratada por osmose reversa, Sistema Osmose Reversa Quimis;
- Hexano,  $CH_3(CH_2)_4CH_3$ ,  $\geq 99\%$ , Vetec.

### 4.2. Calcinação da casca de arroz e caracterização da cinza de casca de arroz

A casca de arroz foi calcinada a 750 °C durante 6 h em uma mufla sob atmosfera oxidante. A cinza de casca de arroz obtida foi utilizada como fonte de silício para as sínteses da MCM-41. A cinza obtida pode ser observada na Figura 4



**Figura 6.** Cinza de casa de arroz obtida após a calcinação.

### **4.3 Caracterização da Cinza de Casa de Arroz (CCA)**

Nesse tópico são descritas as análises sob as quais a amostra de CCA calcinada foi submetida.

#### **4.3.1 Análise por termogravimetria (TG)**

A análise térmica da casca de arroz foi realizada em um analisador termogravimétrico Shimadzu. As análises foram conduzidas em atmosfera oxidante (ar sintético), da temperatura ambiente até 1000 °C (10 °Cmin<sup>-1</sup>).

#### **4.3.2 Análise elementar**

A análise elementar da CCA obtida foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da Shimadzu (modelo EDX-720HS). As medidas foram realizadas sob vácuo em um porta amostra coberto com filme de polipropileno. A quantificação foi realizada por comparações com padrões fundamentais disponíveis no software do equipamento.

#### 4.4 Síntese da peneira molecular MCM-41 pelo método hidrotérmico

A síntese foi realizada segundo Wantala e colaboradores [30]. Foram preparadas duas soluções aquosas: solução A (solução de hidróxido de sódio 4,2 mol L<sup>-1</sup>) e solução B (solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio 0,14 mol L<sup>-1</sup>). Em um béquer adicionou-se 0,601 g de CCA e 6 mL da solução A. Em seguida, a mistura foi submetida a agitação magnética e leve aquecimento. Posteriormente, adicionou-se 18 mL da solução B.

Após a adição da solução B, o controle do pH foi realizado. Nos 2º e 3º testes, o pH da solução foi ajustado a 11 com a adição de 1260 µL de ácido acético glacial utilizando uma micropipeta e fitas de pH. Após esse ajuste (quando aplicado) a solução foi aquecida durante 30 min (~50 °C), posteriormente, sendo transferida para autoclave com copo de Teflon. A reação foi mantida a 100 °C por 7 dias.

O produto formado foi separado por filtração e lavado com 250 mL etanol e 250 mL de água destilada até a completa eliminação dos íons brometo. Foram realizadas três tentativas de síntese, cujas condições foram resumidas no quadro abaixo.

**Quadro 1.** Metodologia de síntese empregadas no estudo.

Síntese	Tempo de reação	Temperatura	Controle do pH	Tratamento da cinza
1ª teste	7 dias	100 °C	não	Não
2ª teste	7 dias	100 °C	sim	Não
3ª teste	7 dias	100 °C	sim	sim – extração

O produto sólido foi seco a temperatura ambiente e calcinado em etapas a 300 °C/3 h/ar e 550 °C/3 h/ar, em todos os casos submetidos à taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Por fim, os produtos obtidos foram caracterizados por DRX.

#### 4.5 Tratamento da Cinza de Casca de Arroz - Extração da Fase Orgânica da CCA

Para a realização da 3ª síntese, a CCA foi submetida a um processo de extração utilizando hexano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ , como solvente. A cinza de casca de arroz foi colocada em um sistema soxhlet, conforme a figura abaixo.



**Figura 7.** Mecanismo Soxhlet de extração da fase orgânica da CCA.

O sistema foi deixado sob refluxo durante 24 h. Em seguida, o sólido foi seco à temperatura ambiente, e utilizado para realização do 3ª teste de síntese da MCM-41.

#### 4.6 Caracterização das Amostras: Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX), tanto da cinza de casca de arroz quanto dos materiais sintetizados, foram obtidas no Instituto de Química da Universidade de Brasília em um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação

Cu-K $\alpha$  de 1,5418 Å (40 kV e 30 mA) e a faixa de varredura do ângulo de Bragg variou de 1,5 a 70°, com incremento de 0,05° e velocidade de 1°min<sup>-1</sup>.

Para uma verificação adicional, as amostras obtidas nos 2º e 3º testes foram submetidas a uma segunda análise de DRX, no Instituto de Geologia da Universidade de Brasília, as quais foram obtidas em um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação Cu-K $\alpha$  0,15409 nanômetros, utilizando a faixa de varredura do ângulo de Bragg de 1,5 a 10°, com incremento de 0,05° e velocidade de 1°min<sup>-1</sup>.

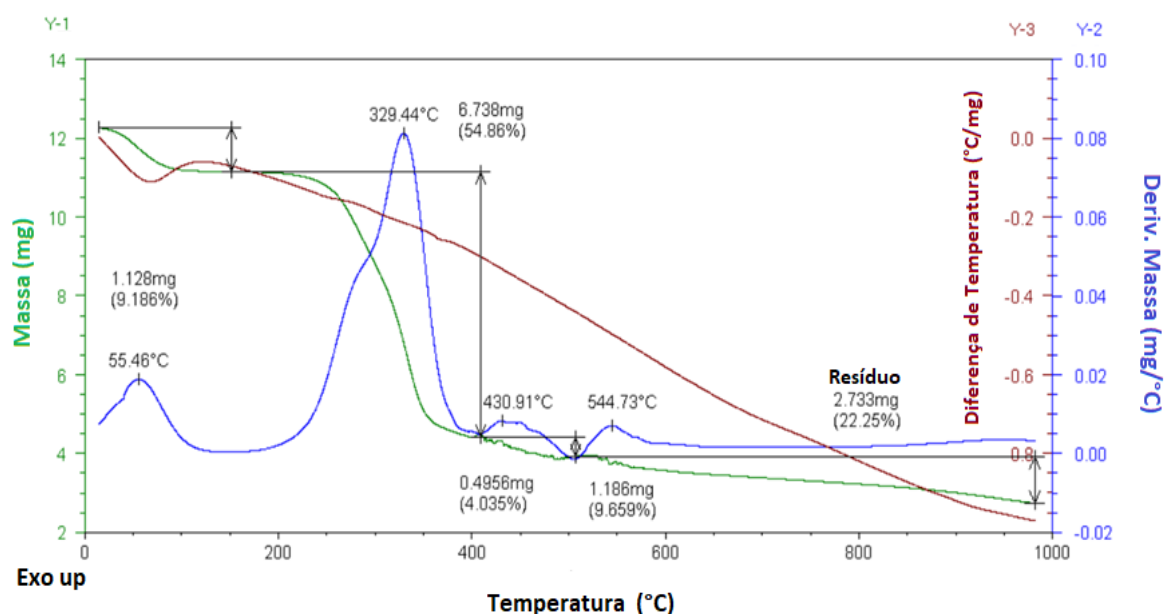
## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização da Cinza de Casca de Arroz

Para a caracterização da CCA calcinada foram realizadas duas análises : por termogravimetria e por FRX-EDX.

#### 5.1.1 Análise por TG

O processo de calcinação da casca de arroz produz um material cujas características físico-químicas dependem fortemente da composição química e da temperatura escolhida no tratamento térmico, conforme reportado anteriormente. A Figura 6 apresenta as curvas da análise térmica realizada com a cinza utilizada nesse estudo.



**Figura 8.** Análise térmica da casca de arroz [31].



A análise térmica foi realizada na casca de arroz *in natura*, e apresentou quatro regiões bem definidas, as quais podem ser descritas abaixo, e confirmadas na literatura [32,33].

- A primeira etapa de degradação térmica foi observada na faixa entre 25 e 150°. Nessa mesma faixa observou-se a temperatura máxima de degradação (a Td) de 55,46°. Essa degradação está relacionada à perda de água fisicamente adsorvida no material, representando cerca de 9 % em massa da casca de arroz analisada.
- A segunda faixa de degradação ocorreu entre 150 e 400 °C, sendo observada uma Td de 329,44°, a qual apresentou a maior perda de massa (55,84 %). Segundo a literatura [22] nessa região se inicia a decomposição da matéria orgânica, a qual se dá em múltiplos estágios. Nessa etapa, ocorre majoritariamente a decomposição de extrativos e da celulose, presentes na composição da planta.
- Na terceira região, entre 400 e 500°, ocorre a decomposição da hemicelulose, com uma Td de 430,91 °C, representando cerca de 4 % da massa da casca de arroz.
- Na última etapa ocorre a decomposição de outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes, na faixa entre 500 e 1000 °C. A Td observada foi de 544,73°, que pode ser associada à decomposição da lignina. O resíduo gerado após a decomposição da lignina representou cerca de 20 % da massa total analisada.

### 5.1.2 Análise por FRX-EDX

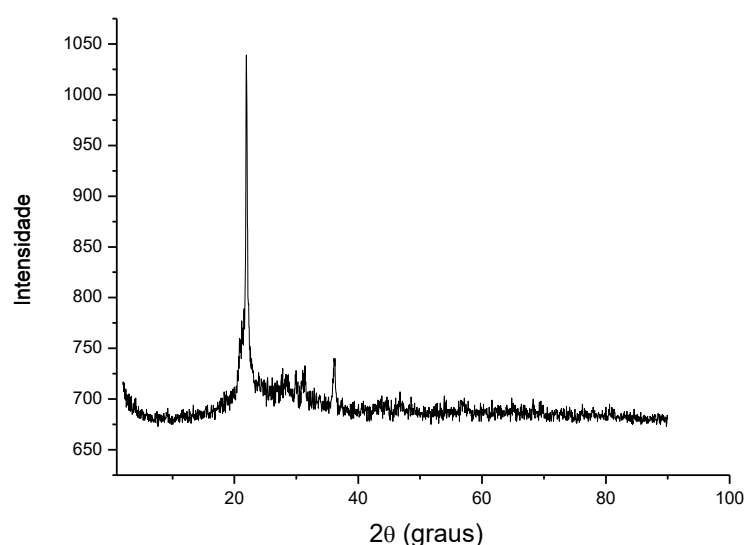
A literatura reporta que a CCA é um material rico em SiO<sub>2</sub> em sua composição, conforme pode ser observado na análise de EDX-FRX. A análise realizada possibilitou a observação da composição da CCA calcinada, conforme a Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição química da CCA. Por FRX=EDX

<b>Composição (%)</b>					
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>MnO<sub>2</sub></b>	<b>Outros</b>
<b>57,6</b>	<b>24,04</b>	<b>6,44</b>	<b>3,02</b>	<b>2,88</b>	<b>6,02</b>

Segundo a análise preliminar realizada, o  $\text{SiO}_2$  se apresenta com cerca de 57 % da amostra. Este resultado está muito abaixo do valor verificado na literatura [4,10,34-40]. Análises posteriores deverão ser realizadas para identificar a baixa porcentagem encontrada na amostra.

Considerando a análise de DRX obtido (Figura 7), é possível observar que o método de calcinação empregado na casca de arroz gerou um material predominantemente cristalino [10].



**Figura 9.** DRX da CCA.

Della e colaboradores[10] afirmam que, quando a temperatura de queima da casca de arroz é baixa, ou quando o tempo de exposição à altas temperaturas é diminuído, a sílica gerada é predominantemente amorfa, e conseqüentemente mais reativa. Quando o contrário acontece, a sílica gerada é predominantemente cristalina, e assim, menos reativa.

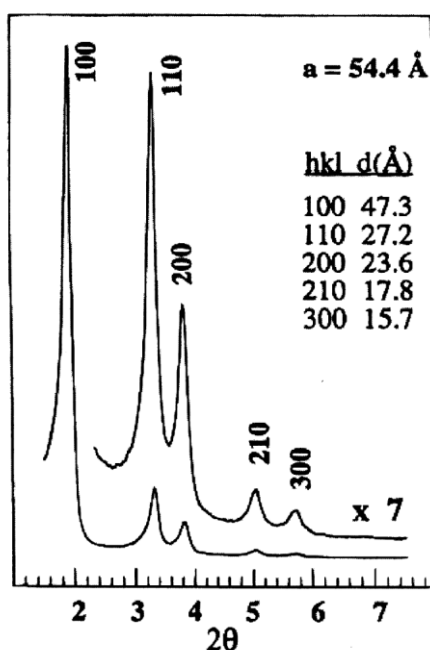
Considerando que a casca de arroz foi submetida a temperatura elevada (750 °C) por um prolongado período de tempo (6 h), é nítida a formação da fase cristalina do óxido  $\text{SiO}_2$  (cristobalita  $\alpha$ ), com o pico principal característico em  $2\theta = 22^\circ$ . Uma análise preliminar qualitativa desse material levaria a conclusão de que o material em questão não apresenta potencial reativo em função de sua cristalinidade [39].

Entretanto, análises reportadas por Cordeiro e colaboradores [39] mostraram pela técnica de refinamento de Rietveld, utilizando o parâmetro denominado índice de

amorfismo, que mesmo em amostras de CCA calcinadas a temperaturas superiores a 800 °C, a quantidade de sílica amorfa é maior que 70 %. Por meio dessa análise, os pesquisadores afirmaram de maneira quantitativa que a quantidade de material reativo no resíduo é consideravelmente alta para suas aplicações. Esse resultado dá suporte à ideia de que o material gerado pode ser aplicado como precursor de silício na síntese da MCM-41.

## 5.2 Síntese e Caracterização da MCM-41

A síntese da MCM-41 já foi extensivamente reportada na literatura [4,25,27,28,40-45]. A Figura 8 abaixo apresenta os picos principais de uma estrutura do tipo MCM-41 de alta qualidade. O padrão de difração de raios X típico dessa estrutura pode apresentar de três a cinco picos com reflexões em  $2\theta$  variando entre  $2^\circ$  e  $5^\circ$  [41].



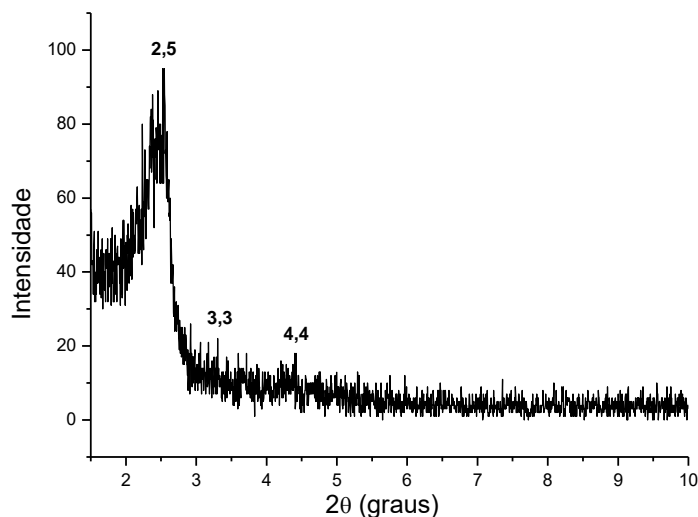
**Figura 10.** Padrões típicos de DRX de estruturas do tipo MCM-41[41].

Essas reflexões são devidas ao ordenamento hexagonal, assumindo uma célula unitária hexagonal com planos (100), (110), (200), (210) e (300).

Dessa forma, após as sínteses, o DRX foi a principal técnica empregada para a verificação da formação da MCM-41, utilizando a cinza de casca de arroz como precursor de silício.

### 5.2.1 Primeira tentativa

A Figura 9 mostra o DRX da primeira amostra MCM-41 com CCA sintetizada em autoclave a 100 °C, por 7 dias, com pH próximo a 11. É possível observar a presença de três picos característicos, sendo um mais intenso em 2,5°, podendo corresponder à reflexão (100), e dois picos fracos com reflexões em 3,3° e 4,4°, correspondendo aos planos (110) e (200) respectivamente.



**Figura 11.** DRX da amostra do 1° teste.

Embora o DRX apresente um certo grau de ruído, é possível afirmar que houve a formação da MCM-41, em virtude da presença dos três picos principais da estrutura hexagonal no material [46].

Nessa síntese o controle do pH não foi regulado de maneira precisa. Isso ocorreu devido à utilização de uma pipeta volumétrica para adição do ácido, cuja quantidade de ácido acrescentado em cada gota se dava por volta 50 µL. Essa adição não permitiu uma transição mais lenta do pH, o qual saltou de 13 para 9 rapidamente. Com intuito de obter melhores resultados, com maior controle desse parâmetro, foram

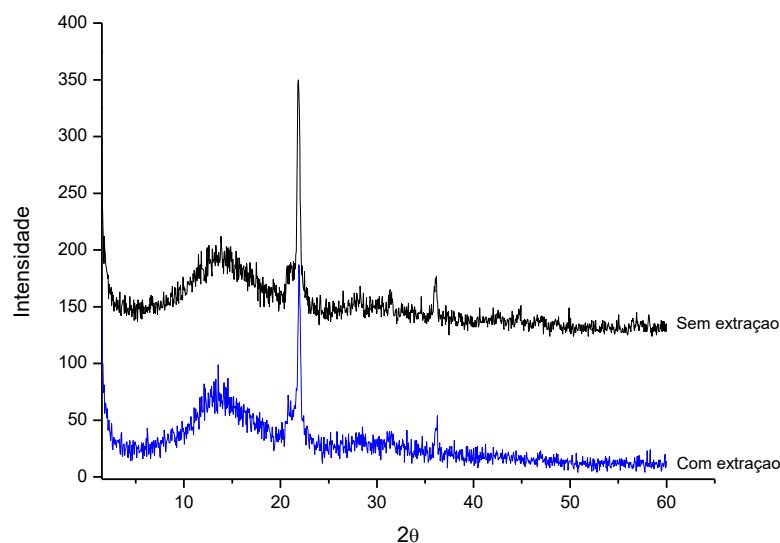
realizadas mais duas sínteses, utilizando uma micropipeta analítica para controle da quantidade de ácido adicionada.

### 5.2.2 Segunda e terceira tentativas (Sem extração e com extração)

O segundo teste foi realizado com maior controle do pH. A literatura reporta que o ajuste correto do pH é um dos parâmetros mais importantes no controle da formação dos canais da MCM-4. Sayari [43] reporta em seu estudo que tratamentos hidrotérmicos (100°, 24 h) e ajuste de pH a 11 utilizando ácido acético, levam a produção de MCM-41 com maior cristalinidade.

Depois de realizado o segundo teste, o terceiro teste foi concebido com uma pequena modificação: um tratamento prévio realizado na cinza de casca de arroz. O experimento de extração realizado no extrator Soxhlet, utilizando hexano como solvente, foi idealizado no intuito de retirar resquícios de fase orgânica formada durante a calcinação da casca de arroz, fato que poderia dificultar a formação dos canais da MCM-41 durante a síntese hidrotérmica.

Os resultados pós síntese observados nos segundo e terceiro testes foram mostrados na Figura 10 abaixo.

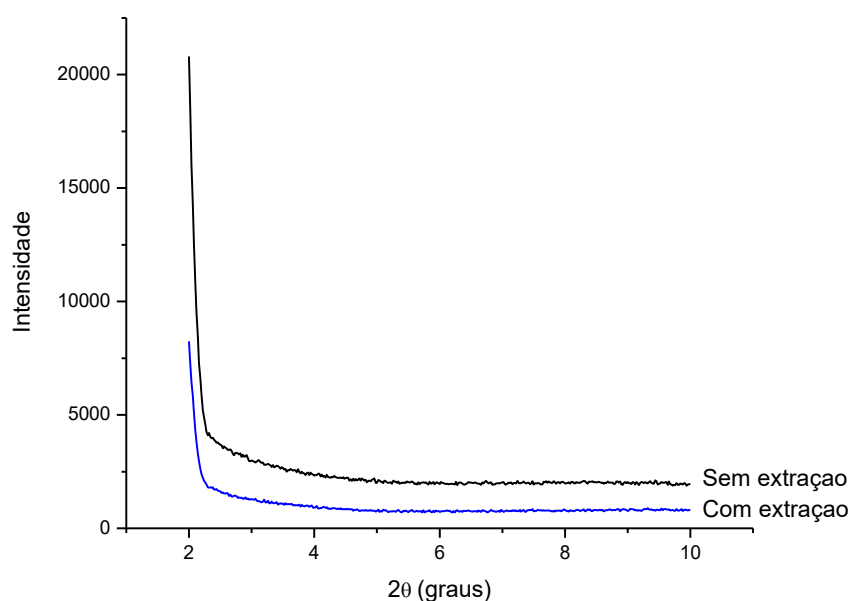


**Figura 12.** DRX das amostras do 2° e 3° testes, obtidos no IQ.

Os dados de DRX, tanto do segundo quanto do terceiro teste, apresentaram características semelhantes. Porém, em nenhum caso, houve indícios da formação da MCM-41.

Os dados confirmam que embora haja o indício de formação de um material mesoporoso, indicado pela presença de uma banda alargada em  $2\theta = 15^\circ$ , há a nítida presença do óxido de silício, com picos característicos em  $21,9^\circ$ ,  $28,5^\circ$ ,  $31,5^\circ$  e  $36,3^\circ$ [4].

Para comprovar a existência ou não da estrutura da MCM-41, novos dados de DRX foram adquiridos em um equipamento diferente. A Figura 11 apresenta os dados adquiridos no equipamento do Instituto de Geologia da Universidade de Brasília.



**Figura 13.** DRX das amostras do 2º e 3º testes, obtidos no IG.

Pode-se observar, tanto na amostra sem extração, quanto na amostra com a extração, que não houve a formação da estrutura do tipo MCM-41. Observou-se apenas que na amostra sem extração da matéria orgânica que a intensidade do sinal foi maior.

Segundo Della e colaboradores [10,35,36] a composição química da CCA influencia a formação da cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ). A presença do dióxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ )

e de dióxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) aceleram a fusão das partículas, bem como a cristalização da sílica amorfa em cristobalita, por abaixar o ponto de fusão da CCA. Essa composição química, como observado anteriormente, varia com as condições de plantio do arroz utilizado: espécie de arroz, tipo de solo, aplicação de fertilizantes, etc [3].

Outro fator preponderante na produção da cristobalita é a temperatura de calcinação e o tempo de exposição ao calor. Temperaturas mais amenas, abaixo de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e menor tempo de exposição, garantem a presença de uma maior quantidade de sílica amorfa, a qual é mais reativa [4,10, 35-37,39].

O modelo de síntese empregado nesse trabalho mostra que a fase cristobalita presente na CCA não foi sensível à dissolução na solução de NaOH, e, portanto, não houve a formação do silicato necessário para a formação da estrutura da MCM-41 nas segunda e terceira tentativas.

As variações de obtenção da CCA e as condições de síntese podem ser alteradas objetivando um melhor favorecimento da formação da MCM-41 utilizando esse precursor. Podem-se destacar alguns fatores que estão relacionados com a melhor formação do material mesoporoso em questão:

- menor tempo e temperatura de exposição da CCA (condição de calcinação);
- controle da origem do arroz (que leva a porcentagem de silício disponível para a síntese);
- controle e ajuste do pH;
- controle e ajuste do tempo de reação.

Como mencionado anteriormente, a não formação da MCM-41 pode estar relacionada com as condições de síntese empregadas, e com as condições de obtenção da CCA a partir da casca de arroz fornecida.

Della e colaboradores [36] submeteram a CCA a um tratamento térmico com intuito de redução do teor de carbono de amostra. Quando submetidas a temperaturas mais amenas, por volta de  $400/500\text{ }^\circ\text{C}$ , as amostras apresentaram uma redução da perda ao fogo, bem como a redução da parcela orgânica, sem favorecer a cristalização da sílica, disponibilizando maior quantidade de sílica amorfa para a reação. Esses fatores podem ser preponderantes para o sucesso na obtenção do material MCM-41.

## 6. Conclusão

A utilização da casca de arroz, subproduto de beneficiamento do cultivo do arroz, apresentou-se como uma boa fonte de obtenção de sílica, apresentando índices maiores que 50% de presença da sílica na CCA.

A obtenção dessa sílica e sua utilização na indústria demonstrou ser uma forma interessante de reduzir o problema do descarte desse resíduo agroindustrial, bem como a redução do custo da produção de sínteses de MCM-41.

A proposta de síntese do material mesoporoso MCM-41 durante 7 dias a 100 °C não apresentou os resultados esperados, porém foram encontrados indícios de formação desse material, mediante análise dos picos característicos da MCM-41.

Foram testadas alterações na síntese, como o controle de pH (utilizando micropipeta analítica) e a extração da fase orgânica da cinza, mediante utilização de mecanismo Soxhlet, com hexano como solvente. No entanto, as análises de DRX não apresentaram as melhoras esperadas.

Para trabalhos futuros alguns parâmetros podem ser modificados afim de obter esse material: temperatura controlada de queima da casca de arroz, monitoramento da origem, ajuste de pH e controle do tempo de reação. Esses ajustes indicam que resultados promissores podem ser alcançados usando a CCA como precursor da síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM-41.



## 7. Referências Bibliográficas

1. SCHWANKE, A. J.; MELO, D. M. A.; Use of rice husk ash as only source of silica in the formation of mesoporous materials, *Cerâmica*, v. 59, **2013**, 181-185.
2. HOFFMANN, R.; JAHN, S.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. Anais do I Congresso Brasileiro de Energia, v. 9, **2002**, 1138-1143.
3. POUEY, M. T. F.; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2006**.
4. BHAGIYALAKSHMI, M.; YUN, L. J., ANURADHA, R.; JANG H. T.; *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, **2010**, 928–938.
5. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO; Análise de Mercado do Arroz **2017**, Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/arroz/analise-do-mercado-do-arroz-farsul.pdf/view> Acessado em: 15 de agosto de 2018.
6. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO; Anuário Brasileiro do Arroz. Editora Gazeta Santa Cruz, **2018**, 128p.
7. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO; Acompanhamento da safra brasileira de grãos, **2018**, Disponível em : <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos> Acessado 06 de agosto de 2018
8. GOMES, R. C.; VISCONTE, L. L.; FURTADO, C. R.; *Revista de Química Industrial – ABQN*, v. 716, **2000**, 15-18.
9. FERNANDES, A. de A.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, **2006**.
10. DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D.; *Quim. Nova*, v. 24, No. 6, **2001**, 778-782.
11. FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL; Gestão de Resíduos caracterizados como casca de arroz, **2011**, Disponível em [http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret\\_Tec\\_02\\_2011.pdf](http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret_Tec_02_2011.pdf) Acessado em: 15 de agosto de 2018.
12. SILVA, E. J. da; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, **2009**.
13. MAYER, F. D.; HOFFMAN, R.; RUPPENTHAL, J. E.; XIII SIMPEP – São Paulo Brasil, **2006**.
14. PINHEIRO, D.G. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, **2016**.

15. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO; Sílica Manual do Trabalhador, **2010** Disponível em: <http://www.fundacentro.gov.br/biblioteca/biblioteca-digital/publicacao/detalhe/2013/3/silica-manual-do-trabalhador-2-edicao>  
Acessado em: 15 de agosto de 2018.
16. MINISTÉRIO DA SAÚDE; Mapa da Xxposição à Sílica no Brasil, **2010**  
Disponível em:  
[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/mapa\\_exposicao\\_silica\\_brasil.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/mapa_exposicao_silica_brasil.pdf)  
Acessado em: 15 de agosto de 2018.
17. NASCIMENTO, A. R. do; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2014**.
18. COSTA, L. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, **2013**.
19. BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. Journal of the American Chemical Society, v. 114, **1992**, 10834-10843.
20. BRAGA, P. R. S.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, **2011**.
21. LUNG, C. H; TUAN, B. L. A.; TSUN, C. C. Construction and Building Materials, v. 25, **2011**, 3768–3772.
22. LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H., Journal of Environmental Management, v. 90, **2009**, 710-720.
23. VLAIEV, L.; PETKOV, P.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S.; Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, **2011**, 957-964.
24. FOLLETO, E. I.; HOFFMANN, R.; HOFFMAN, R. S.; PORTUGAL, U. L. Jr; JAHN, S. L.; Quim. Nova, v. 28, nº 6, **2005**, 1055-1060.
25. TEABPINYOK, N.; CHAREONPANICH, M.; SAMINGPRAI, S.; LIMTRAKUI, J.; The Canadian Journal Of Chemical Engineering, v. 90, **2012**, 881-887.
26. SHELKE, V. R.; BHAGADE, S. S.; MANDAVGNAE, S. A.; Buletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, v. 5, **2010**, 63-67.
27. FONTES, M. S. B.; MELO, D. M. A.; COSTA, C. C.; BRAGA, R. M.; MELO, M. A. F.; ALVES J. A. B. L. R.; SILVA, M. L. P.; Cerâmica, v. 62, **2016**, 85-90
28. BRAGA, R. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. de; FREITAS, J. C. de O.; SANTIAGO, R. C.; J Therm Anal Calorim, v. 111, **2013**, 1013-1018.

29. ADAM, F.; IQBAL, A.; Chemical Engineering Journal, v. 160, **2010**, 742-750
30. WANTALA, K.; STHIANNOPKAO, S.; SRINAMEB, B.; GRIDANURAK, N.; KIM, K-W; HAN, S. J. Journal of Environmental Management, **2012**, 119-138.
31. AMORIM, A. V. de A.; COSTA, A. A.; PROIC, Universidade de Brasília, **2018**
32. SOUZA, R. C. R.; SANTOS, E. C. S. dos; XXXVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, Mato Grosso do Sul, **2007**.
33. OLIVEIRA, J. F. de; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, **2014**
34. KUMAR, P. C.; VENUGOPAL, N. V. S.; American Journal of Analytical Chemistry, v. 4, **2013**, 368-372
35. DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D.; Cerâmica Industrial, v. 10, **2005**, 22-25
36. DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D.; Quim. Nova, v. 29, No. 6, **2006**, 1175-1179.
37. SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; GAUNA, M. R.; SUÁREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M.; Journal of Asian Ceramic Societies, v. 4, **2016**, 61-67.
38. SACEDA, J.-J. F.; LEON, R. L. de; Quim. Nova, v. 34, No. 8, **2011**, 1394-1397.
39. CORDEIRO, L. de N. P.; MASUERO, A. B.; MOLIN, D. C. C. D.; Revista Matéria, v. 19, No. 2, **2014**, 150-158.
40. CHIARAKORN, S.; AREEROB, T.; GRIDANURAK, N.; Science and Technology of Advanced Materials, v. 8, **2007**, 110-115.
41. CIESLA, U.; SCHÜTH, F.; Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, **1999**, 131-149.
42. SOHRABNEZHAD, S.; JAFARZADEH, A.; POURAHMAD, A.; Materials Letters, v. 212, **2018**, 16-19
43. SAYARI, A.; Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology Studies in Surface Science and Catalysis, v. 102, **1996**
44. YASMIN, T.; MÜLLER, K.; Journal of Chromatography A, v. 1217, **2010**, 3262-3374
45. GRABCZYK, A. W.; WÓJTOWICZ, M.; JANKOWSKI, A.; GRABLEC, E.; KUBICA, P.; MUSIOL, M.; SOBOTA, M.; Polymer, v. 158, **2018**, 32-45
46. BRAGA, P. R. S.; COSTA, A. A.; MACEDO, J. L.; GHESTI, G. F.; SOUZA, M. P.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Microporous Mesoporous Materials, **2011**, 139-144.